

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] A photoconduction layer is made to form with an electrodeposition process using the electrodeposited liquid which contains a photoconductivity compound and binding resin at least on the conductive substrate which prepared the metal conductive layer on the insulating substrate. In the method of producing the printed wired board which uses a xerography, furthermore forms a toner image on this photoconduction layer, and subsequently carries out elution removal of the photoconduction layers other than a toner holdfast, and carries out etching removal of the photoconduction layer removal section metal conductive layer. The method of producing the printed wired board characterized by this electrodeposited liquid containing a surfactant.

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Industrial Application] About the method of producing the printed wired board which this invention forms a photoconduction layer with an electrodeposition process on a metal conductive layer in more detail about the method of producing a printed wired board, forms etching resist by the xerography, and is obtained, it can carry out easily [ production of electrodeposited liquid ], and quickly, and the storage stability of electrodeposited liquid is related with the method of producing a good printed wired board.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] In order to have produced the printed wired board, after laminating the photographic sensitive film on the conductive substrate which generally stretched copper foil as a metal conductive layer to the insulating substrate and exposing and developing a photograph negative in piles, etching processing was carried out, unnecessary copper foil other than a circuit pattern was removed, and the circuit pattern by copper was formed on the insulating substrate by carrying out removing of coating of the photographic sensitive film further. It was difficult for the circuit pattern with which the thickness of a photographic sensitive film is generally formed since it is thick, about 50 micrometers and not to become Sharp by the approach using this photographic sensitive film, but to laminate in homogeneity on a copper foil front face moreover.

[0003] Then, in order to raise the definition of a photographic sensitive film etc., the photosensitive resist formation approach to the conductive substrate by the electrodeposition process is indicated by JP,62-262855,A, the 64-4672 official report, etc. An electrodeposition process is a kind of the method of application currently performed 20 years or more before. It was difficult for the photosensitive resist for electrodeposition to have low sensibility generally, and for the energy of number mJ/cm<sup>2</sup> – hundreds mJ/cm<sup>2</sup> to be required for exposure, and to obtain a circuit pattern with high resolution in formation of the photosensitive layer by the electrodeposition process, although thin-film-izing with a photosensitive uniform layer is possible compared with the laminating method.

[0004] On the other hand, the production approach which used the xerography for the West German patent No. 1,117,391, said 2,526,720 numbers, said 3,210,577 numbers, JP,52-2437,A, 57-48736, a 59-168462 official report, etc. is proposed as the production approach of printed wired boards other than the above-mentioned photosensitive resist. The printed wired board by the xerography prepares the photoconduction layer which consists of a photoconductivity compound and binding resin at least on the copper foil of a conductive substrate, removes the photoconduction layer of the non-image sections other than the back toner image section which made the toner image form on this photoconduction layer by the well-known xerography, etches the copper foil exposed further, removes the photoconduction layer on circuit section copper foil by the case, and is produced. In JP,63-129689,A, the need light exposure of a photoconduction layer was as low as 2-50micro J/cm<sup>2</sup> of 1microJ/cm, and the finization of a circuit pattern of it was attained.

[0005] The photoconduction layer conventionally prepared on a conductive substrate in case a printed wired board is produced at least imprinted what applied the dissolution or the fully distributed liquid by the well-known approach on the above-mentioned conductive substrate, or once applied binding resin and a photoconductivity compound to the temporary substrate on the copper foil of a conductive substrate with heat and a pressure, or was prepared by the electrodeposition process. However, in order to distribute a photoconductivity compound, when the part of the photoconductivity compound generally used for an electrophotography photoconduction layer was insoluble at least in the binding resin content solution, time amount was required and time amount was formed, sedimentation of a photoconductivity compound took place and it had a problem about storage of aging arising for an electrodeposited component.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is about the method of producing a printed wired board about the method of producing the printed wired board which forms a photoconduction layer with an electrodeposition process on a metal conductive layer, forms etching resist by the xerography, and is obtained in more detail to be able to carry out easily [ production of electrodeposited liquid ], and quickly, and for the storage stability of electrodeposited liquid offer the method of producing a good printed wired board.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention persons make a photoconduction layer form with an electrodeposition process using the electrodeposited liquid which contains a photoconductivity compound and binding resin at least on the conductive substrate which prepared the metal conductive layer on the insulating substrate, as a result of inquiring wholeheartedly. In the method of producing the printed wired board which uses a xerography, furthermore forms a toner image on this photoconduction layer, and subsequently carries out elution removal of the photoconduction layers other than a toner holdfast, and carries out etching removal of the photoconduction layer removal section metal conductive layer It came to find out that this electrodeposited liquid should just contain a surfactant to solve problems, such as the production nature of said electrodeposited liquid, and storage stability. The printed wired board which has a good circuit pattern can be obtained by being able to produce electrodeposited liquid easily and quickly, if the method of producing the printed wired board of this invention is used, and using stable electrodeposited liquid.

[0008] This invention is explained below at a detail. The electrodeposited liquid concerning this invention contains a photoconductivity compound, binding resin, and a surfactant at least. An organic and inorganic photoconductivity compound can be used as this photoconductivity compound. As an inorganic photoconductivity compound, a selenium and a selenium alloy, an amorphous silicon, a cadmium sulfide, a zinc oxide, zinc sulfide, titanium oxide, etc. can be mentioned. Moreover, a triazole derivative given [ as an organic photoconductivity compound ] in a U.S. Pat. No. 3112197 specification etc., b) An OKISA diazole derivative given in a U.S. Pat. No. 3189447 specification etc., c) An imidazole derivative given in JP,37-16096,B etc., d) U.S. Pat. No. 3542544, said 3615402 numbers, this No. 3820989 specification, JP,45-555,B, 51-10983, JP,51-93224,A, The poly aryl alkane derivative given in 55-108667, 55-156953, a 56-36656 official report, etc., e) U.S. Pat. No. 3180729, this No. 4278746 specification, JP,55-88064,A, 55-88065, 49-105537, 55-51086,

56-80051, 56-88141, 57-45545, A pyrazoline derivative and a pyrazolone derivative given in 54-112637, a 55-74546 official report, etc., f) A U.S. Pat. No. 3615404 specification, JP,51-10105,B, 46-3712, 47-28336, JP,54-83435,A, A phenylenediamine derivative given in 54-110836, a 54-119925 official report, etc., g) U.S. Pat. No. 3567450, said 3180703 numbers, said 3240597 numbers, Said 3658520 numbers, said 4232103 numbers, said 4175961 numbers, this No. 4012376 specification, The West German country patent (DAS) No. 1110518, JP,49-35702,B, 39-27577, JP,55-144250,A, 56-119132, An arylamine derivative given in a 56-22437 official report etc., an amino permutation chalcone derivative given in h U.S. Pat. No. 3526501 specification, i) N given in a U.S. Pat. No. 3542546 specification etc., N-BIKARU basil derivative, j) An oxazole derivative given in a U.S. Pat. No. 3257203 specification etc., k) A styryl anthracene derivative given in JP,56-46234,A etc., l) -- full given in JP,54-110837,A etc. -- me -- non -- a derivative -- m) A U.S. Pat. No. 3717462 specification, JP,54-59143,A (it corresponds to U.S. Pat. No. 4150987), 55-52063, 55-52064, 55-46760, 55-85495, 57-11350, 57-148749, A hydrazone derivative given in a 57-104144 official report etc., n U.S. Pat. No. 4047948, said -- No. 4047949 -- said -- No. 4265990 -- said -- No. 4273846 -- said -- No. 4299897 A benzidine derivative given in this No. 4306008 specification etc., o JP,58-190953,A, 59-95540, 59-97148, 59-195658, A polyvinyl carbazole and its derivative given in a stilbene derivative given in a 62-36674 official report etc., and p JP,34-10966,B, q) JP,43-18674,B, a polyvinyl bilene given in a 43-19192 official report, A polyvinyl anthracene, Polly 2-vinyl-4-(4'-dimethylamino phenyl)-5-phenyl oxazole, Vinyl polymerization objects, such as a Polly 3-vinyl-N-ethyl carbazole, the poly acenaphthylene given in r JP,43-19193,B, A pyrene/formaldehyde resins given in polymers, such as the poly indene, an acenaphthylene / styrene copolymer, s JP,56-13940,B, etc., Condensation resin, such as an ethyl carbazole / formaldehyde resins, t JP,56-90883,A, Various triphenylmethane color polymers given in a 56-161550 official report etc., u) The non-metal of a publication or a metal (oxide) phthalocyanine, naphthalocyanine, its derivative, etc. are in U.S. Pat. No. 3397086, said 4666802 numbers, JP,51-90827,A, 52-655643, JP,64-2061,A, 64-4389, etc. The organic photoconductivity compound concerning this invention is not limited to the compound mentioned to a-u, but other organic photoconductivity compounds can be used for it. These organic photoconductivity compounds can use two or more kinds together by request.

[0009] Moreover, in this invention, it is the purpose for giving sensibility to the wavelength region of improvement in the sensibility of a photoconduction layer, or a

request etc., and various kinds of pigments, a color, etc. can be used together. As these examples, 1 U.S. Pat. No. 4436800, this No. 4439506 specification, JP,47-37543,A, 58-123541, 58-192042, 58-219263, 59-78356, 60-179746, 61-148453, 61-238063, JP,60-5941,B, Monoazo given in a 60-45664 official report etc., bis-azo, a tris azo pigment, 2) A perylene system pigment given in a U.S. Pat. No. 3371884 specification etc., 3) Indigo given in the British patent No. 2237680 specification etc., a thioindigo derivative, 4) The Quinacridone system pigment given in the British patent No. 2237679 specification etc., 5) The British patent No. 2237678 specification, JP,59-184348,A, A bis-benzimidazole system pigment given in a polycyclic quinone system pigment given in a 62-28738 official report etc., 6 JP,47-30331,A, etc., 7) AZURENIUMU salt system pigment given in a SUKUARIUMU salt system pigment given in U.S. Pat. No. 4396610, this No. 4644082 specification, etc., 8 JP,59-53850,A, a 61-212542 official report, etc. Moreover, as a sensitization color, it is "electrophotography" 129 (1973) and "synthetic-organic-chemistry" 24. The well-known compound of a publication (1966) can be used for No.11 1010 etc. As the example, it is a styryl system color given in a cyanine system color given in a thoria reel methane system color given in a pyrylium system color given in 9 U.S. Pat. No. 3141770, this No. 4283475 specification, JP,48-25658,B, JP,61-71965,A, etc., 10 Applied Optics Supplement 3 50 (1969), JP,50-39548,A, etc., 11 U.S. Pat. No. 3597196 specifications, etc., 12 JP,59-164588,A, 60-163047, a 60-252517 official report, etc. At least one sort of these sensitizing dye may use two or more sorts together.

[0010] the photoconduction layer concerning this invention -- the improvement in sensibility etc. sake -- trinitro full -- me -- non, the compound of a publication etc. can be used together in compounds, such as chloranil and tetracyanoethylene, JP,58-65439,A, 58-102239, 58-129439, a 60-71965 official report, etc.

[0011] The binding resin concerning this invention must satisfy the electrophotographic properties containing electrification nature etc., and must have the solubility by lye. Since it is necessary to etch the metal conductive layer of the non-image section with acid liquid in producing a printed wired board, in order to make etching-proof nature discover, especially the resin that has an anionic functional group is used. An anionic monomer is made to carry out copolymerization of the nonionic monomer to the binding resin concerning [ since will be easy to remelt in water if the percentage of the anionic monomer in the binding resin in the formed photoconduction layer is high, and a resin coat becomes brittle, ionic conduction nature becomes high further and electrophotographic properties, such as dark electrification nature, get worse ] this invention, and a resin presentation is adjusted

suitably.

[0012] Charge holdout can use highly advantageously the monomer content copolymer and phenol resin which have especially a carboxylic-acid radical among the resin which has an anionic functional group, as the monomer content copolymer which has a carboxylic-acid radical -- duality with the copolymer of styrene and maleic-acid monoester, an acrylic acid or methacrylic acids, those alkyl ester, aryl ester, or aralkyl ester -- the above copolymer is desirable. Moreover, the copolymer of vinyl acetate and a crotonic acid is also good. Especially a desirable thing can mention the novolak resin to which condensation of a phenol, o-cresol, m-cresol or p-cresol, formaldehyde, or the acetaldehyde was carried out under acid conditions among phenol resin.

[0013] The example of the binding resin concerning this invention Styrene / maleic-acid monoalkyl ester copolymer, A methacrylic acid / methacrylic ester copolymer, styrene / methacrylic acid / methacrylic ester copolymer, An acrylic acid / methacrylic ester copolymer, a methacrylic acid / methacrylic ester / acrylic ester copolymer, Styrene / methacrylic acid / acrylic ester copolymer, styrene / acrylic acid / methacrylic ester copolymer, Vinyl acetate / crotonic-acid copolymer, vinyl acetate / crotonic acid / methacrylic ester copolymer, Styrene, such as benzoic-acid vinyl / acrylic acid / methacrylic ester copolymer, The copolymer of acrylic ester, methacrylic ester, vinyl acetate, benzoic-acid vinyl, etc. and the above-mentioned carboxylic-acid content monomer, The copolymer containing the monomer which has a methacrylic-acid amide, a phenolic hydroxyl group, a sulfonic group, a sulfonamide radical, a sulfone imide radical, and a phosphonic acid radical, phenol resin, xylene resin, etc. are mentioned. These binding resin may be independent, or may mix and use two or more sorts.

[0014] As for the weight average molecular weight of the binding resin concerning this invention, 5,000-200,000 are desirable, and it is 15,000-100,000 more preferably. If the mechanical strength of the photoconduction layer prepared on the conductive metal substrate as molecular weight is less than 5,000 is inferior and 200,000 is exceeded, the elution nature to the eluate of the non-image section photoconduction layer after toner development will become remarkably low.

[0015] Although the mixing ratio to the binding resin of the photoconductivity compound concerning this invention changes with electrophotographic properties of a photoconduction layer, about 1 - 100% of the weight of its range of the amount of resin is in general desirable, and its 5 - 40 % of the weight is more preferably good.

[0016] A miscibility etc. to a nonionic surfactant and an anionic surfactant with the above-mentioned binding resin are suitable for especially the surfactant concerning

this invention. Since it can control further the air bubbles which are the causes, such as unevenness of the photoconduction layer at the time of electrodeposition, according to the foam inhibition effectiveness, especially a nonionic surfactant is more suitably used, while it reduces surface tension and raises the wettability of a photoconductivity compound. For example, polyoxyethylene alkyl ether and polyoxyethylene alkyl phenyl ether, Polyoxyethylene poly styryl phenyl ether, polyoxyethylene fatty acid ester, A sorbitan fatty acid ester, pentaerythritol fatty acid ester, Polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, a glycerine fatty acid ester, Nonionic surfactants, such as acetylene diol and polyoxyethylene addition acetylene diol, Fatty-acid salts, abietic-acid salts, alkane sulfonates, and hydroxy alkane sulfonates Dialkyl sulfo amber acid chloride and alkylbenzene sulfonates Alkylnaphthalenesulfonate and alkyl phenoxy polyoxyethylene PUROPIRUSURUHON acid chloride Polyoxyethylene alkyl sulfophenyl ether salts, N-alkyl sulfo amber acid monoamide salts, Petroleum sulfonates, the sulfate salts of aliphatic alkylester, Alkyl-sulfuric-acid ester salts, polyoxyethylene-alkyl-ether sulfate salts, Polyoxyethylene-alkyl-phenyl-ether sulfate salts, fatty-acid monoglyceride sulfate salts, Alkyl phosphate and polyoxyethylene alkyl ether phosphate Anionic surfactants, such as polyoxyethylene-alkyl-phenyl-ether phosphate, styrene / maleic-anhydride copolymer partial saponification objects, an olefin / maleic-anhydride copolymer partial saponification objects, and naphthalene sulfonate formalin condensates, are mentioned.

[0017] The above-mentioned surfactant may be used combining independent or two sorts or more. When using two or more sorts, it is desirable that one side has the foam inhibition effectiveness. A surfactant is more preferably used in 0.01 – 5% of the weight of the range 0.001 to 10% of the weight to a photoconductivity compound. At less than 0.001 % of the weight, distribution with a photoconductivity compound, binding resin, and a solvent has the bad amount of a surfactant, and distributed time amount becomes long, and storage stability falls. Moreover, aggravation of electrophotographic properties, such as the electrification nature of the photoconduction layer formed when it exceeded 10 % of the weight, is seen.

[0018] In order to electrodeposit a photoconduction layer, it is necessary to make homogeneity distribute the above-mentioned binding resin and a photoconductivity compound in electrodeposited liquid, or to make it dissolve preferably. Therefore, it is desirable to neutralize beforehand a part or all of an anionic radical in binding resin with a basic compound. As a basic compound, for example as an organic base nature compound, monoethanolamine, Alkanolamines, such as diethanolamine and

triethanolamine Triethylamine, diethylamine, a monoethyl amine, diisopropylamine, Alkyl alkanolamines, such as alkylamines, such as a trimethylamine and diisobutylamine, and dimethylamino ethanol There are alicycle group amines, such as cyclohexylamine, a morpholine, etc. and alkali-metal carbonic acid objects, such as alkali-metal hydroxides, such as a sodium hydroxide and a potassium hydroxide, a sodium carbonate, and potassium carbonate, ammonia, etc. can be used as an inorganic base nature compound.

[0019] These basic compounds can be used as independent or mixture. The amount of neutralization of binding resin with a basic compound has the desirable range of 0.3–1.3Eq to the ionicity radical 1 ion equivalents, such as a carboxylic acid in binding resin. If it becomes difficult for the dispersibility of the photoconductivity constituent to water to fall and to create an electrodeposited film to homogeneity, if the amount of neutralization becomes smaller than 0.3Eq and it exceeds 1.3Eq, the stability of electrodeposited liquid will fall.

[0020] The electrodeposited liquid concerning this invention is obtained by adding after distribution the binding resin and the photoconductivity compound which were neutralized with the basic compound, and adding ion exchange water in a suitable solvent. The surfactant concerning this invention may be added to timely [, such as after the time of ion-exchange-water addition, and addition, ] at the time of distribution of binding resin and a photoconductivity compound. Moreover, a surfactant may dissolve in a solvent remaining as it is or suitable, and may be added.

[0021] Although a common organic solvent can be used as a solvent of the electrodeposited liquid used for this invention, since water is added in electrodeposited liquid, the solvent of a water miscibility is desirable, and methyl cellosolve, ethylcellosolve, butyl cellosolve, propylene glycol monomethyl ether, acetic-acid 2-hydroxyethyl, mono-glyme, a jig lime, a tetrahydrofuran, dioxolane, dioxane, dimethylformamide, dimethylacetamide, a methyl ethyl ketone, a furfural, etc. can be used as the example.

[0022] The solid content concentration in the electrodeposited liquid used for this invention has 1 % of the weight – 30% of the weight of the desirable range, and it is 5 % of the weight – 20 % of the weight more preferably. The thickness by the amount of energization is easily manageable by keeping solid content concentration constant.

[0023] As a conductive substrate which prepared the metal conductive layer on the electric insulation substrate used by this invention, the thing which made copper foil rival in a phenol resin sinking-in laminate, an epoxy resin sinking-in laminate, etc. is the typical thing. The example of these conductivity substrate is indicated by the

"printed circuit technical handbook" (edited by Japan Printed Circuit Association, the 1987 publication, \*\*\*\*\*), and can use a desired conductive substrate.

[0024] Although the thickness of copper foil can use the thing of various thickness and the 5 micrometers – 35 micrometers thing is generally used, a thing thicker than it and a thin thing can also be used. It is better for copper foil to use a thin thing as a wiring consistency becomes high and the line breadth of a conductor becomes thin.

[0025] Formation of a up to [ the conductive substrate of a photoconduction layer ] is performed with an electrodeposition process. An electrodeposition process makes the metal plate used as the conductive substrate for printed wired boards, and a counter electrode immersed into electrodeposited liquid, and is performed by applying potential suitable among both. The binding resin of the ionicity which migrated on the conductive substrate front face is reacted electrochemically, ionicity is lost and insolubilized, and it deposits on a conductive substrate front face.

[0026] An electrodeposition process can use the same equipment as the conventional electropainting. If the formed photoconduction layer remains as it is, it turns into a uniform layer by generally carrying out heat desiccation with porosity. Moreover, it can have the dark electrification nature stabilized according to this desiccation process.

[0027] If the photoconduction layer prepared on the conductive substrate is thin, it cannot be charged in a charge required of a xerography, and if conversely thick, in removal of the photoconduction layer of the non-image section, \*\*\*\*\* of about [ promoting degradation of an alkali eluate ] or an image arises, and it cannot obtain an image with good repeatability. 0.5 micrometers – 10 micrometers in thickness of a photoconduction layer are desirable, and it is good to set up photoconduction layer production conditions so that it may become this thickness.

[0028] By the printed wired board producing method of this invention, a toner image is formed in the photoconduction layer prepared on the conductive substrate metal conductive layer by the xerography. That is, the photoconduction layer used by this invention in a dark place is charged uniformly substantially, the charge of the exposure section is vanished by image exposure, an electrostatic latent image is formed, and toner development is performed after that. As the exposure approach, the scan exposure by reflective image exposure, the adhesion exposure through a diapositive film, laser light, light emitting diode, etc. is mentioned by making a xenon lamp, a tungsten lamp, a fluorescent lamp, etc. into the light source. When performing scan exposure, it can expose by scan exposure (the light source of the line printer mold using a luminescence diode array, a liquid crystal shutter array, etc. is also included)

using the scan exposure by the laser light sources, such as helium-Ne laser, helium-Cd laser, an Ar ion laser, krypton ion laser, ruby laser, an YAG laser, nitrogen laser, dye laser, excimer laser, GaAs/GaAlAs, semiconductor laser like InGaAsP, and alexandrite laser, copper steamy laser, or light emitting diode, and a liquid crystal shutter.

[0029] The light source used for exposure of the electrified photoconduction layer changes with classes of photoconductivity compound to be used etc. For example, if a chi type non-metal phthalocyanine is used, semiconductor laser can be used, and an argon laser can be used if epsilon mold copper phthalocyanine and the ANZANSURON compound which has spectral extinction before and after 500nm are used.

[0030] Next, the electrostatic latent image made to form is developed with a toner. As the toner development approach, the developing [ dryly ] method (cascade development, magnetic brush development, powder cloud development) and the developing-negatives method by the liquid toner which distributed the toner particle in the suitable insulating liquid can be used. Since a toner particle is stably made as for a liquid development to the diameter of a granule as compared with the developing [ dryly ] method, therefore a more detailed toner image can be formed among these, it is desirable to use a liquid development in this invention.

[0031] Although the wet toner used for the electrophotography printing version can be used for the toner used by this invention, if it is not a thing with resist nature, it will not become to removal of the photoconduction layer of the non-image section which is a back process, etching of a metal conductive layer which this exposes. For this reason, the acrylic resin which consists, for example of a methacrylic acid, methacrylic ester, etc. as a resinous principle, A copolymer with vinyl acetate resin, vinyl acetate, ethylene, or a vinyl chloride, Vinyl chloride resin, vinylidene chloride resin, vinyl acetal resin like a polyvinyl butyral, A copolymerization object with polystyrene, styrene, a butadiene, methacrylic ester, etc., Polyester resin, such as polyethylene, polypropylene and its chloride, polyethylene terephthalate, and polyethylene isophthalate, Polyamide resin, such as polycapramide and a polyhexamethylene AJIPO amide, It is desirable to contain cellulose ester derivatives, such as phenol resin, xylene resin, an alkyd resin, a vinyl denaturation alkyd resin, gelatin, and a carboxymethyl cellulose, other waxes, wax, etc. Moreover, a toner can also be made to contain coloring matter and a charge control agent in the range which does not have a bad influence on development or fixing. Furthermore, the electric charge needs to use forward and negative properly according to the electrification polarity in the case of the photoconductivity compound and corona electrical charging to be used.

[0032] As a developing-negatives method, there is a reversal development which develops the exposure section under impression of suitable bias voltage using the toner which has the same polarity as an electrostatic latent image, and the forward developing-negatives method and the electrostatic latent image which develop a non-exposed area using the toner which has an opposite polar electric charge. The formed toner image can be established by well-known approaches, such as for example, heating fixing, pressure fixing, and solvent fixing. Thus, an eluate removes a non-image section photoconduction layer by making the formed toner image into a resist, and the image section which consists of a photoconduction layer and a toner is formed on a metal conductive layer.

[0033] As an approach for carrying out elution removal of the part in which the toner image of the above-mentioned photoconduction layer which carried out toner development is not formed, the elution treater for the non-image section elution mold printing versions which used the alkali eluate fundamentally can be used. The alkali eluate used by this invention contains a basic compound. As a basic compound, organic base nature compounds, such as inorganic base nature compounds, such as a silicic-acid alkali-metal salt, an alkali-metal hydroxide, a phosphoric acid, carbonic acid alkali metal, and ammonium salt, ethanolamines, ethylenediamine, propanediamine, triethylenetetramine, and a morpholine, etc. can be used, for example. The above-mentioned basic compound can be used as independent or mixture. Moreover, as a solvent of an alkali eluate, water can be used advantageously.

[0034] Etching removal is a process which removes the copper foil which the photoconduction layer was removed by the above-mentioned elution removal, and was exposed, and can use the approach given in a "printed circuit technical handbook" (edited by Japan Printed Circuit Association, the 1987 publication, Nikkan Kogyo Shimbun issue) mentioned above. Moreover, an etching reagent can also carry out dissolution removal of the copper foil, and ferric-chloride liquid, cupric-chloride liquid, etc. can be used with the common etching reagent for printed circuit boards that what is necessary is just the acidity into which the photoconduction layer has resistance.

[0035] The photoconduction layer and the toner exist in the part which was not etched although the pattern of copper foil required for a circuit was fundamentally obtained by passing through an etching process. Although these may exist as it is, they may become unnecessary in the case of connection, such as circuitry components and a chip. At this time, these are removable by processing with a solution with still stronger alkalinity like the time of the printed wired board manufacture using a common photosensitive macromolecule. Moreover, the organic solvent which dissolves the photoconduction

layer binding resin used [ butanol / a methyl ethyl ketone dioxane, a methanol, ethanol, propanol, ] depending on the need can also be used.

[0036]

[Example] An example explains this invention still more concretely. This invention is not limited to the following example, unless the main point is exceeded.

[0037] The mixed liquor which consists of the bottom methacrylic-acid of nitrogen-gas-atmosphere mind 20 weight section, the methacrylic-acid benzyl ester 35 weight section, the acrylic-acid n-butyl ester 45 weight section, and the azobisisobutyronitril 2.0 weight section was dropped at the synthetic dioxane 90 weight section of example 1 binding resin over 4.5 hours. The azobisisobutyronitril 0.25 weight section and the dioxane 10 weight section were dropped at this, it heated for further 1.5 hours, and the binding resin solution was obtained. The weight average molecular weight of the obtained binding resin was 30,000.

[0038] The paint shaker distributed the chi type non-metal phthalocyanine (Dainippon Ink make, trade name:Fastogen blue #8120) 10 weight section and an acetylene alcohol surfactant (the Nissin Chemical make, trade name SAFI Norian 104) for 10 minutes after 0.001 weight section addition to the photoconductivity compound 1 weight section in the above-mentioned binding resin solution 50 weight section neutralized by production and the electrodeposited triethylamine of electrodeposited liquid, and ion exchange water was added and it considered as electrodeposited liquid A so that it might become 10% of solid content concentration. Electrodeposited liquid A was uniform, it was stable for ten weeks, and sedimentation of a photoconductivity compound etc. was not seen. The conductive substrate for printed wired boards (300x3000x1.6mm, copper-foil thickness: 18 micrometers) was made into the anode plate using this electrodeposited liquid A, and it was electrodeposited by energizing the direct current of 50 mA/dm<sup>2</sup> for 1 minute at 25 degrees C of bath temperature. The conductive substrate which dries the obtained photoconduction layer for 20 minutes at 90 degrees C, and has a uniform photoconduction layer with a thickness of about 5 micrometers was obtained. Spreading unevenness was not checked, when electrodeposited liquid A was used also after ten weeks and the photoconduction layer was produced.

[0039] The photoconduction layer by which evaluation formation of the photoconduction layer was carried out was good, and adhesion on a copper front face followed it finely to irregularity on the copper front face by a blemish etc. When electrostatic field measuring instrument SP-428 (product made from Kawaguchi Electrical machinery) estimated the electrophotographic properties of this copper clad laminate, they were V0(initial potential)+300V and DD10 (dark decay potential retention of 10 seconds

after) 95%. Moreover, the electrophotographic properties of the photoconduction layer produced using electrodeposited liquid after leaving it for ten weeks are V0+297V and DD1095%, and degradation was not checked.

[0040] The electrostatic latent image with a line breadth of 40 micrometers was produced for the conductive substrate in which the formation photoconduction layer of a toner image was made to form on the double-sided photoconduction layer with the laser plotter with a wavelength of 780nm after being charged in +300V in the dark place. A part for the copper section of a conductive substrate was grounded for this latent image using the toner for Mitsubishi OPC printing systems "ODP-TW" (Mitsubishi Paper Mills, Ltd. make), bias voltage +100V were impressed to the development electrode, and reversal development was performed. It was established by drying a toner image for 1 minute by 70-degree C hot blast.

[0041] The circuit pattern which makes the image section a toner image and the non-dissolved photoconduction layer under it was formed by carrying out elution removal of the photoconduction layer of the part to which a toner has not adhered using the eluate for elution removal Mitsubishi OPC printing systems of a non-image section photoconduction layer "ODP-DFII" (Mitsubishi Paper Mills, Ltd. make).

[0042] The etching-resist non-covered metal conductive layer was removed by carrying out the spray of the Baume 42 degree ferric-chloride etching reagent heated by the substrate at 40 degrees C for 1 minute by the spray pressure of 2.5kg/cm<sup>2</sup> by making into etching resist the wiring image which consists of the toner and non-dissolved photoconduction layer which were formed on the conductive substrate of elution removal of an etching non-image section photoconduction layer. Then, when the etching resist which consists of a toner and a photoconduction layer with a sodium-hydroxide solution 3.0% was removed, the copper circuit with a line breadth of about 40 micrometers was formed in the etching-resist section.

[0043] In the electrodeposited liquid A produced in the production example 1 of example of comparison 1 electrodeposition liquid, electrodeposited liquid B was similarly produced except not adding a surfactant. However, distributed time amount was 25 minutes. Although electrodeposited liquid B was uniform immediately after production, sedimentation of a photoconductivity compound was checked after one week.

[0044] When the photoconduction layer was produced on the conductive substrate like the example 1 using the production above-mentioned electrodeposition liquid B of evaluation of a photoconduction layer, and a printed wired board and the photoconduction layer was evaluated, the photoconduction layer was uniform and were V0+300V and DD1094%. When the printed wired board was produced using this

photoconduction layer, the clear circuit pattern was obtained. However, when evaluation of electrodeposition and a photoconduction layer and production of a printed wired board were similarly performed using electrodeposited liquid B after storing for one week, a part of photoconduction layer obtained on the conductive substrate is an ununiformity, and, as for the electrophotographic properties, V0+290V, DD1093%, and charge holdout fell. Moreover, as for a part of produced printed circuit board, the open circuit was checked.

[0045] In the electrodeposited liquid A produced in the example 2 example 1, electrodeposited liquid C-H was produced on the same conditions as an example 1 except making distributed time amount into the contents of Table 1 at a surfactant and its addition list.

[0046]

[Table 1]

A deca glycerine fatty acid ester (the product made from Japanese Surfactant Industry, trade name NIKKOL Decaglyn 1-L) is expressed in an acetylene alcohol surface active agent (the Nissin Chemical make, trade name SAFI Norian 104) and a surface active agent II, and N-acylamino acid chloride (the product made from Japanese Surfactant Industry, trade name NIKKOL sarcosinate LK-30) is expressed as the \*\* 1] surface active agent I in a surface active agent III. A \*\* 2] surfactant addition is expressed with the weight section to the photoconductivity compound 1 weight section.

[0047] To the photoconductivity compound 1 weight section, at 0.01 - 5 % of the weight (electrodeposited liquid D-G), the surfactant content had the good dispersibility of electrodeposited liquid, and showed the long-term-storage stability for about three months. Moreover, when the photoconduction layer was produced on the conductive substrate after the time of electrodeposited liquid production, and three-month storage using these electrodeposited liquid, the uniform layer was obtained and the electrophotographic properties were almost the same as that of the case where electrodeposited liquid A is used. Moreover, aging of an electrodeposited layer component was not seen. When the printed wired board was produced using the conductive substrate which prepared the photoconduction layer, the clear circuit pattern was obtained.

[0048] With the electrodeposited liquid C whose surfactant content is the 0.001 weight section to the photoconductivity compound 1 weight section, although the distributed time amount over the binding resin of a photoconductivity compound became long,

electrophotographic properties and storage stability did not have electrodeposited liquid A and a difference, it was good and the good thin line image was able to be obtained in the printed wired board produced using electrodeposited liquid C.

[0049] The electrophotographic properties of the photoconduction layer which a problem does not have in dispersibility and was produced on the conductive substrate to the photoconductivity compound 1 weight section with the electrodeposited liquid H which is 10 weight sections have a surfactant content equivalent to the case where electrodeposited liquid A is used, and the circuit pattern with the good printed wired board using this was obtained. However, with this electrodeposited liquid H, storage stability fell a little, sedimentation of a photoconductivity compound was checked after eight weeks, unevenness produced the photoconduction layer formed using this liquid, and those electrophotographic properties were V0+290V and DD1091%. The open circuit was checked by the circuit pattern of the printed wired board produced using this photoconduction layer.

[0050]

[Effect of the Invention] As explained above, the printed wired board which has a good circuit pattern can be obtained by being able to produce electrodeposited liquid easily and quickly, and using stable electrodeposited liquid for prolonged storage by the printed wired board producing method of this invention.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-66528

(43)公開日 平成7年(1995)3月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 05 K 3/06	E			
G 03 G 13/26				
H 05 K 1/09	A 6921-4E			
// C 25 D 13/00	309			

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全8頁)

(21)出願番号 特願平5-210413

(22)出願日 平成5年(1993)8月25日

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 井上 和佳奈

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱

製紙株式会社内

(72)発明者 兵頭 建二

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱

製紙株式会社内

(54)【発明の名称】 プリント配線板の作製法

(57)【要約】

【目的】 電着液の作製が容易かつ迅速に行え、また電着液の貯蔵安定性が良好であるプリント配線板の作製法を提供することにある。

【構成】 絶縁性基板上に金属導電層を設けた導電性基板上に少なくとも光導電性化合物と結着樹脂を含有する電着液を用いて電着法により光導電層を形成させ、さらにこの光導電層上に電子写真法を用いてトナー画像を形成し、次いでトナー付着部以外の光導電層を溶出除去し、かつ光導電層除去部金属導電層をエッティング除去するプリント配線板の作製法において、電着液が界面活性剤を含有することを特徴とするプリント配線板の作製法。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 絶縁性基板上に金属導電層を設けた導電性基板上に少なくとも光導電性化合物と結着樹脂を含有する電着液を用いて電着法により光導電層を形成させ、さらに該光導電層上に電子写真法を用いてトナー画像を形成し、次いでトナー付着部以外の光導電層を溶出除去し、かつ光導電層除去部金属導電層をエッチング除去するプリント配線板の作製法において、該電着液が界面活性剤を含有することを特徴とするプリント配線板の作製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、プリント配線板の作製法に関し、更に詳しくは金属導電層上に電着法により光導電層を形成し、電子写真法によりエッティングレジストを形成して得られるプリント配線板の作製法に関し、電着液の作製が容易かつ迅速に行え、また電着液の貯蔵安定性が良好であるプリント配線板の作製法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 プリント配線板を作製するには、一般に絶縁性基板に金属導電層として銅箔を張った導電性基板上に感光性フィルムをラミネートし、写真ネガを重ねて露光および現像した後、回路パターン以外の不要の銅箔をエッティング処理して除去し、さらに感光性フィルムを脱膜することにより絶縁性基板上に銅による回路パターンを形成していた。この感光性フィルムを用いた方法では、感光性フィルムの厚みが一般に約 $50\text{ }\mu\text{m}$ と厚いため、形成される回路パターンがシャープにならず、しかも銅箔表面に均一にラミネートすることが困難であった。

【0003】 そこで、感光性フィルムの解像性等を向上させるため、特開昭62-262855号、同64-4672号公報等に、電着法による導電性基板への感光性レジスト形成方法が開示されている。電着法は20年以上前から行われている塗装方法の一種である。電着法による感光性層の形成では、ラミネート法に比べて感光性層の均一な薄膜化が可能であるものの、電着用感光性レジストは一般的に感度が低く、露光には数 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ～数百 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギーが必要であり、解像度の高い回路パターンを得ることは困難であった。

【0004】 一方、上記感光性レジスト以外のプリント配線板の作製方法として、西独特許第1,117,391号、同2,526,720号、同3,210,577号、特開昭52-2437号、同57-48736号、同59-168462号公報等に電子写真法を利用した作製方法が提案されている。電子写真法によるプリント配線板は、導電性基板の銅箔上に少なくとも光導電性化合物と結着樹脂とからなる光導電層を設け、公知の電子写真法によってこの光導電層上にトナー画像を形成させた後トナー画像部以外の非画像部の光導電層を除去し、

更に露出した銅箔をエッティングし、場合により回路部銅箔上の光導電層を除去して作製される。特開昭63-129689号公報では、光導電層の必要露光量が $1\text{ }\mu\text{J}/\text{cm}^2\sim 50\text{ }\mu\text{J}/\text{cm}^2$ と低く、回路パターンのファイン化が可能となった。

【0005】 従来、少なくともプリント配線板を作製する際に導電性基板上に設けられる光導電層は、結着樹脂と光導電性化合物を溶解もしくは充分に分散させた液を、上記導電性基板上に公知の方法で塗布するか、一旦仮基板に塗布したものを熱と圧力により導電性基板の銅箔上に転写するか、あるいは電着法により設けられていた。ところが一般に電子写真光導電層に用いられる光導電性化合物は結着樹脂含有溶液に少なくともその一部が不溶であれば、光導電性化合物を分散するために時間を要し、また時間がたつと光導電性化合物の沈降が起こって電着成分に経時変化が生ずる等の貯蔵に関する問題があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、プリント配線板の作製法に関し、更に詳しくは金属導電層上に電着法により光導電層を形成し、電子写真法によりエッティングレジストを形成して得られるプリント配線板の作製法に関し、電着液の作製が容易かつ迅速に行え、また電着液の貯蔵安定性が良好であるプリント配線板の作製法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意検討した結果、絶縁性基板上に金属導電層を設けた導電性基板上に少なくとも光導電性化合物と結着樹脂を含有する電着液を用いて電着法により光導電層を形成させ、さらにこの光導電層上に電子写真法を用いてトナー画像を形成し、次いでトナー付着部以外の光導電層を溶出除去し、かつ光導電層除去部金属導電層をエッティング除去するプリント配線板の作製法において、前記電着液の作製性および貯蔵安定性等の問題を解決するには該電着液が界面活性剤を含有すればよいことを見出すに至った。本発明のプリント配線板の作製法を用いれば容易かつ迅速に電着液を作製することができ、また安定な電着液を使用することで良好な回路パターンを有するプリント配線板を得ることができる。

【0008】 以下に本発明を詳細に説明する。本発明に係わる電着液は少なくとも光導電性化合物、結着樹脂、および界面活性剤を含有する。この光導電性化合物としては、有機および無機の光導電性化合物が使用できる。無機光導電性化合物としては、セレンおよびセレン合金、アモルファスシリコン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、硫化亜鉛、酸化チタン等を挙げることができる。また、有機光導電性化合物としては、a) 米国特許第3112197号明細書等に記載のトリアゾール誘導体、b) 米国特許第3189447号明細書等に記載のオキ

3

サジアゾール誘導体、c) 特公昭37-16096号公報等に記載のイミダゾール誘導体、d) 米国特許第3542544号、同3615402号、同3820989号明細書、特公昭45-555号、同51-10983号、特開昭51-93224号、同55-108667号、同55-156953号、同56-36656号公報等に記載のポリアリールアルカン誘導体、e) 米国特許第3180729号、同4278746号明細書、特開昭55-88064号、同55-88065号、同49-105537号、同55-51086号、同56-80051号、同56-88141号、同57-45545号、同54-112637号、同55-74546号公報等に記載のピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、f) 米国特許第3615404号明細書、特公昭51-10105号、同46-3712号、同47-28336号、特開昭54-83435号、同54-110836号、同54-119925号公報等に記載のフェニレンジアミン誘導体、g) 米国特許第3567450号、同3180703号、同3240597号、同3658520号、同4232103号、同4175961号、同4012376号明細書、西獨国特許(DAS)1110518号、特公昭49-35702号、同39-27577号、特開昭55-144250号、同56-119132号、同56-22437号公報等に記載のアリールアミン誘導体、h) 米国特許第3526501号明細書記載のアミノ置換カルコン誘導体、i) 米国特許第3542546号明細書等に記載のN,N-ビカルバジル誘導体、j) 米国特許第3257203号明細書等に記載のオキサゾール誘導体、k) 特開昭56-46234号公報等に記載のスチリルアントラセン誘導体、l) 特開昭54-110837号公報等に記載のフルオレノン誘導体、m) 米国特許第3717462号明細書、特開昭54-59143号(米国特許第4150987号に対応)、同55-52063号、同55-52064号、同55-46760号、同55-85495号、同57-11350号、同57-148749号、同57-104144号公報等に記載のヒドラゾン誘導体、n) 米国特許第4047948号、同4047949号、同4265990号、同4273846号、同4299897号、同4306008号明細書等に記載のベンジン誘導体、o) 特開昭58-190953号、同59-95540号、同59-97148号、同59-195658号、同62-36674号公報等に記載のスチルベン誘導体、p) 特公昭34-10966号公報に記載のポリビニルカルバゾール及びその誘導体、q) 特公昭43-18674号、同43-19192号公報に記載のポリビニルビレン、ポリビニルアントラゼン、ポリ-2-ビニル-4-(4'-ジメチルアミノフェニル)-5-フェニルオキサゾール、ポリ-3-ビニル-N-エチルカルバゾール等のビニル重合体、r) 特公昭43-191

10

20

30

30

40

50

4

93号公報に記載のポリアセナフチレン、ポリインデン、アセナフチレン/スチレン共重合体等の重合体、s) 特公昭56-13940号公報等に記載のビレン/ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾール/ホルムアルデヒド樹脂等の縮合樹脂、t) 特開昭56-90883号、同56-161550号公報等に記載の各種トリフェニルメタン重合体、u) 米国特許第3397086号、同1666802号、特開昭51-90827号、同52-655643号、特開昭64-2061号、同64-4389号等に記載の無金属或は金属(酸化物)フタロシアニン及びナフタロシアニン、及びその誘導体等がある。本発明に係る有機光導電性化合物は、a)~u)に挙げられた化合物に限定されず、他の有機光導電性化合物を用いることが出来る。これらの有機光導電性化合物は、所望により2種類以上を併用することが可能である。

【0009】また本発明においては、光導電層の感度の向上や所望の波長域に感度を持たせるためなどの目的で、各種の顔料、染料等を併用することが出来る。これらの例としては、1) 米国特許第4436800号、同4439506号明細書、特開昭47-37543号、同58-123541号、同58-192042号、同58-219263号、同59-78356号、同60-179746号、同61-148453号、同61-238063号、特公昭60-5941号、同60-45664号公報等に記載のモノアゾ、ビスマソ、トリスマソ顔料、2) 米国特許第3371884号明細書等に記載のペリレン系顔料、3) 英国特許第2237680号明細書等に記載のインジゴ、チオインジゴ誘導体、4) 英国特許第2237679号明細書等に記載のキナクリドン系顔料、5) 英国特許第2237678号明細書、特開昭59-184348号、同62-28738号公報等に記載の多環キノン系顔料、6) 特開昭47-30331号公報等に記載のビスベンズイミダゾール系顔料、7) 米国特許第4396610号、同4644082号明細書等に記載のスクアリウム塩系顔料、8) 特開昭59-53850号、同61-212542号公報等に記載のアズレニウム塩系顔料。また、増感染料としては、「電子写真」129(1973)、「有機合成化学」24No. 11 1010(1966)等に記載の公知の化合物を使用することが出来る。その例としては、9) 米国特許第3141770号、同4283475号明細書、特公昭48-25658号、特開昭61-71965号公報等に記載のビリリウム系染料、10) Applied Optics Supplement 3 50 (1969)、特開昭50-39548号公報等に記載のトリアリールメタン系染料、11) 米国特許第3597196号明細書等に記載のシアニン系染料、12) 特開昭59-164588号、同60-163047号、同60-252517号公報等に記載のスチリル系染料等であ

る。これらの増感色素は1種でも、また2種以上を併用しても良い。

【0010】本発明に係わる光導電層には感度向上等のため、トリニトロフルオレノン、クロラニル、テトラシアノエチレン等の化合物、特開昭58-65439号、同58-102239号、同58-129439号、同60-71965号公報等に記載の化合物等を併用することが出来る。

【0011】本発明に係わる結着樹脂は帶電性等を含む電子写真特性を満足し、アルカリ液による溶解性を有するものでなければならない。プリント配線板を作製するにあたっては非画像部の金属導電層を酸性液によりエッチングする必要があるので、耐エッチング性を発現させるために、アニオン性官能基を有する樹脂が特に使用される。形成された光導電層中の結着樹脂におけるアニオン性単量体の構成比が高いと水に再溶解しやすく、樹脂皮膜が脆弱になり、さらにイオン電導性が高くなつて暗帶電性等の電子写真特性が悪化するので、本発明に係わる結着樹脂にはアニオン性単量体に非イオン性単量体を共重合させて樹脂組成を適宜調整する。

【0012】アニオン性官能基を有する樹脂中、特にカルボン酸基を有する単量体含有共重合体およびフェノール樹脂は、電荷保持性が高く有利に使用できる。カルボン酸基を有する単量体含有共重合体としては、ステレンとマレイン酸モノエステルとの共重合体、アクリル酸あるいはメタクリル酸とそれらのアルキルエステル、アリールエステルまたはアラルキルエステルとの二元以上の共重合体が好ましい。また、酢酸ビニルとクロトン酸との共重合体も良い。フェノール樹脂中特に好ましいものは、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、あるいはp-クレゾールとホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドとを酸性条件下で縮合させたノボラック樹脂を挙げることができる。

【0013】本発明に係わる結着樹脂の具体例は、ステレン/マレイン酸モノアルキルエステル共重合体、メタクリル酸/メタクリル酸エステル共重合体、ステレン/メタクリル酸/メタクリル酸エステル共重合体、アクリル酸/メタクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸/メタクリル酸エステル/アクリル酸エステル共重合体、ステレン/メタクリル酸/アクリル酸エステル共重合体、ステレン/アクリル酸/メタクリル酸エステル共重合体、酢酸ビニル/クロトン酸共重合体、酢酸ビニル/クロトン酸/メタクリル酸エステル共重合体、安息香酸ビニル/アクリル酸/メタクリル酸エステル共重合体等のステレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル等と上記カルボン酸含有単量体との共重合体や、メタクリル酸アミド、フェノール性水酸基、スルホン酸基、スルホニアミド基、スルホニミド基、ホスホン酸基を有する単量体を含有する共重合体、フェノール樹脂、キシレン樹脂等が挙げられ

る。これらの結着樹脂は単独でも、あるいは2種以上を混合して用いても良い。

【0014】本発明に係わる結着樹脂の重量平均分子量は5,000~200,000が好ましく、より好ましくは15,000~100,000である。分子量が5,000未満であると導電性金属基板上に設けた光導電層の機械的強度が劣り、また200,000を超えるとトナー現像後の非画像部光導電層の溶出液への溶出性が著しく低くなる。

10 【0015】本発明に係わる光導電性化合物の結着樹脂に対する混合比は、光導電層の電子写真特性によって異なるが、概ね樹脂量の1~100重量%程度の範囲が好ましく、より好ましくは5~40重量%が良い。

【0016】本発明に係わる界面活性剤は、特に上記結着樹脂との混和性等から非イオン性界面活性剤およびアニオン性界面活性剤が好適である。特に非イオン性界面活性剤は表面張力を低下させ、光導電性化合物の濡れ性を向上させるとともに、さらにその抑泡効果により電着時の光導電層のむら等の原因である気泡を抑制することができるのにより好適に用いられる。例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ペントエリスリトル脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、アセチレンジオール、ポリオキシエチレン付加アセチレンジオール等の非イオン性界面活性剤、脂肪酸塩類、アピエチン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-アルキルスルホコハク酸モノアミド塩類、石油スルホン酸塩類、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、ステレン/無水マレイン酸共重合体部分ケン化物類、オレフィン/無水マレイン酸共重合体部分ケン化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等のアニオン性界面活性剤が挙げられる。

40 【0017】上記界面活性剤は、単独もしくは2種以上を組み合わせて用いても良い。2種以上を用いるときは一方が抑泡効果を有することが好ましい。界面活性剤は光導電性化合物に対して0.001~10重量%、より50

好ましくは0.01～5重量%の範囲で使用される。界面活性剤の量が0.001重量%未満では光導電性化合物と結着樹脂および溶媒との分散が悪く、分散時間が長くなりかつ貯蔵安定性が低下する。また10重量%を超えると形成した光導電層の帯電性等の電子写真特性の悪化が見られる。

【0018】光導電層の電着を行うには、上記結着樹脂と光導電性化合物を電着液中に均一に分散させるか好ましくは溶解させておく必要がある。そのため、結着樹脂中のアニオン性基の一部もしくは全部をあらかじめ塩基性化合物で中和しておくことが好ましい。塩基性化合物としては、例えば有機塩基性化合物としてモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン類、トリエチルアミン、ジエチルアミン、モノエチルアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、ジイソブチルアミン等のアルキルアミン類、ジメチルアミノエタノール等のアルキルアルカノールアミン類、シクロヘキシリアルアミン等の脂環族アミン類、モルホリンなどがあり、無機塩基性化合物として例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸物、アンモニア等が使用できる。

【0019】これらの塩基性化合物は単独または混合物として使用できる。塩基性化合物による結着樹脂の中和量は、結着樹脂中のカルボン酸等のイオン性基1イオン当量に対して0.3～1.3当量の範囲が好ましい。中和量が0.3当量より小さくなると水への光導電性組成物の分散性が低下し均一に電着膜を作成することが困難になり、1.3当量を超えると電着液の安定性が低下する。

【0020】本発明に係わる電着液は、塩基性化合物で中和した結着樹脂と光導電性化合物を適当な溶媒中で分散後、イオン交換水を添加することで得られる。本発明に係わる界面活性剤は結着樹脂と光導電性化合物の分散時、イオン交換水添加時および添加後等適時に添加して良い。また、界面活性剤はそのままもしくは適当な溶媒に溶解して添加しても良い。

【0021】本発明に用いられる電着液の溶媒としては、一般的有機溶媒が使用できるが、電着液に水を添加することから水混和性の溶媒が好ましく、その具体例としてメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロビレングリコールモノメチルエーテル、酢酸2-ヒドロキシエチル、モノグライム、ジグライム、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、フルフラールなどが使用できる。

【0022】本発明に用いられる電着液中の固形分濃度は1重量%～30重量%の範囲が好ましく、より好ましくは5重量%～20重量%である。固形分濃度を一定に保つことによって通電量による膜厚の管理を容易に行う

ことができる。

【0023】本発明で用いられる電気絶縁性基板上に金属導電層を設けた導電性基板としては、フェノール樹脂含浸漬層板やエポキシ樹脂含浸漬層板等に銅箔を張り合わせたものがその代表的なものである。これら導電性基板の例は「プリント回路技術便覧」（社団法人日本プリント回路工業会編、1987年刊行、日刊工業新聞社刊）に記載されており、所望の導電性基板を使用することができる。

10 【0024】銅箔の厚さは種々の厚さのものが使用でき、一般には5μm～35μmのものが使われているが、それよりも厚いものや薄いものも使用することができる。配線密度が高くなり導体の線幅が細くなるにつれ、銅箔は薄手のものを使用した方が良い。

【0025】光導電層の導電性基板上への形成は電着法により行う。電着法は、電着液中にプリント配線板用導電性基板と対極となる金属板を浸漬させて、両者の間に適当な電位をかけることにより行う。導電性基板表面に泳動したイオン性の結着樹脂はを電気化学的に反応してイオン性を喪失して不溶化し導電性基板表面に析出する。

20 【0026】電着法は従来の電着塗装と同様の装置を使用することができる。形成された光導電層は、そのままでは一般的に多孔性で熱乾燥させることにより均一な層になる。また、この乾燥工程により安定した暗帶電性を持つことができる。

【0027】導電性基板上に設けられた光導電層は、薄いと電子写真法で必要な電荷が帯電できず、逆に厚いと非画像部の光導電層の除去においてアルカリ溶出液の劣化を促進するばかりか画像の線細りが生じ、再現性の良好な画像を得ることができない。光導電層は厚さ0.5μm～10μmが好ましく、この厚みになるように光導電層作製条件を設定するのが良い。

30 【0028】本発明のプリント配線板作製法では導電性基板金属導電層上に設けた光導電層に電子写真法によってトナー画像を形成する。すなわち、暗所にて本発明で用いられる光導電層を実質的に一様に帯電し、画像露光により露光部の電荷を消失させて静電潜像を形成し、その後トナー現像を行う。露光方法としては、キセノンランプ、タンクスチレンランプ、蛍光灯等を光源として反射画像露光、透明陽画フィルムを通した密着露光や、レーザー光、発光ダイオード等による走査露光が挙げられる。走査露光を行なう場合は、He-Neレーザー、He-Cdレーザー、アルゴンイオンレーザー、クリプトンイオンレーザー、ルビーレーザー、YAGレーザー、窒素レーザー、色素レーザー、エキサイマーレーザー、GaAs/GaAlAs、InGaAsPの様な半導体レーザーや、アレキサンドライトレーザー、銅蒸気レーザー等のレーザー光源による走査露光、あるいは発光ダイオード、液晶シャッタを利用した走査露光（発光ダイ

9

オードアレイ、液晶シャッタアレイ等を用いたラインプリンタ型の光源も含む)によって露光することができる。

【0029】帯電された光導電層の露光に使用する光源等は用いる光導電性化合物の種類等により異なる。例えば $\chi$ 型無金属フタロシアニンを用いると半導体レーザーを使用することができ、 $\varepsilon$ 型銅フタロシアニン、および500nm前後に分光吸収を持つアンザンスロン化合物を用いるとアルゴンレーザーを使用することができる。

【0030】次に形成させた静電潜像をトナーによって現像する。トナー現像方法としては、乾式現像法(カスクード現像、磁気ブラシ現像、パウダクラウド現像)や、トナー粒子を適当な絶縁性液体中に分散させた液体トナーによる現像法を用いることができる。これらのうち、液体現像法は乾式現像法に比してトナー粒子を安定的に小粒径にでき、そのためより微細なトナー画像を形成できるので、本発明においては液体現像法を用いることが好ましい。

【0031】本発明で用いられるトナーは、電子写真印刷版に使用する湿式トナーを使用することができるが、後工程である非画像部の光導電層の除去、およびそれにより露出する金属導電層のエッチング等に対してレジスト性を有したものでなければならない。このために樹脂成分としては、例えばメタクリル酸、メタクリル酸エステル等から成るアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニルとエチレンまたは塩化ビニル等との共重合体、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルブチラールの様なビニルアセタール樹脂、ポリスチレン、ステレンとブタジエン、メタクリル酸エステル等との共重合物、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびその塩化物、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンイソフタレート等のポリエステル樹脂、ポリカーボネートやポリヘキサメチレンアジボアミド等のポリアミド樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、ビニル変性アルキッド樹脂、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース等のセルロースエステル誘導体、その他ワックス、蠟等を含有することが好ましい。また、トナーには現像あるいは定着等に悪影響を及ぼさない範囲で、色素や電荷制御剤を含有させることもできる。さらに、その荷電は使用する光導電性化合物およびコロナ帶電の際の帶電極性に応じて正、負を使い分ける必要がある。

【0032】現像法としては、静電潜像と反対の極性の荷電を有するトナーを用いて非露光部を現像する正現像法、静電潜像と同じ極性を有するトナーを用いて適当なバイアス電圧の下で露光部を現像する反転現像法などがある。形成されたトナー画像は、例えば加熱定着、圧力定着、溶剤定着等の公知の方法により定着できる。この様に形成したトナー画像をレジストとして、非画像部光導電層を溶出液により除去して、金属導電層上に光導電層とトナーとからなる画像部が形成される。

10

10

【0033】トナー現像した上記光導電層のトナー画像が形成されていない部分を溶出除去するための方法としては、基本的にはアルカリ溶出液を使用した非画像部溶出型印刷版用の溶出処理器を使用することができる。本発明で用いられるアルカリ溶出液は塩基性化合物を含有する。塩基性化合物としては、例えればけい酸アルカリ金属塩、アルカリ金属水酸化物、リン酸および炭酸アルカリ金属およびアンモニウム塩等の無機塩基性化合物、エタノールアミン類、エチレンジアミン、プロパンジアミン類、トリエチレンテトラミン、モルホリン等の有機塩基性化合物等を用いることができる。上記塩基性化合物は単独または混合物として使用できる。また、アルカリ溶出液の溶媒としては水を有利に用いることができる。

【0034】エッチング除去は、上記溶出除去により光導電層が取り除かれて露出した銅箔を取り除く工程であり、前述した「プリント回路技術便覧」(社団法人日本プリント回路工業会編、1987年刊行、日刊工業新聞社発行)記載の方法等を使用することができる。また、エッチング液も銅箔を溶解除去できるもので、また光導電層が耐性を有している酸性であれば良く、一般のプリント基板用エッチング液で塩化第二鉄液、塩化第二銅液等を使用することができる。

【0035】エッチング工程を経ることにより基本的には回路に必要な銅箔のパターンは得られるがエッチングされなかった部分には光導電層およびトナーが存在している。これらはそのまま存在していても良いが回路構成部品、チップ等の接続の際に不要となる場合がある。このときは、一般的感光性高分子を利用したプリント配線板製造時と同様にさらにアルカリ度の強い溶液で処理することによりこれらを除去することができる。また、必要によってはメチルエチルケトン、ジオキサン、メタノール、エタノール、プロパンノール、ブタノール等を使用した光導電層結合樹脂を溶解する有機溶剤を使用することもできる。

【0036】

【実施例】本発明を実施例により更に具体的に説明する。本発明はその主旨を越えない限り、下記の実施例に限定されるものではない。

【0037】実施例1

#### 接着樹脂の合成

ジオキサン9.0重量部に窒素雰囲気下メタクリル酸2.0重量部、メタクリル酸ベンジルエステル3.5重量部、アクリル酸n-ブチルエステル4.5重量部、アゾビスイソブチロニトリル2.0重量部からなる混合液を4.5時間かけて滴下した。これにアゾビスイソブチロニトリル0.25重量部およびジオキサン1.0重量部を滴下し、さらに1.5時間加熱して、接着樹脂溶液を得た。得られた接着樹脂の重量平均分子量は30,000であった。

50 【0038】電着液の作製と電着

11

トリエチルアミンで中和した上記結着樹脂溶液50重量部に $\chi$ 型無金属フタロシアニン(大日本インキ(株)製、商品名:Fastogen blue #8120)10重量部、アセチレンアルコール類界面活性剤(日信化学(株)製、商品名サーフィノール104)を光導電性化合物1重量部に対して0.001重量部添加後、ペイントシェイカーで10分間分散し、固形分濃度10%になるようにイオン交換水を加えて電着液Aとした。電着液Aは均一で、10週間安定で光導電性化合物等の沈降は見られなかつた。この電着液Aを用いてプリント配線板用導電性基板( $300 \times 3000 \times 1.6\text{ mm}$ 、銅箔厚:  $1.8\text{ }\mu\text{m}$ )を陽極とし、浴温 $25^\circ\text{C}$ で $50\text{ mA/dm}^2$ の直流電流を1分間通電して電着を行つた。得られた光導電層を $90^\circ\text{C}$ で20分間乾燥して厚さ約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の均一な光導電層を有する導電性基板を得た。10週間後にも電着液Aを用いて光導電層を作製したところ、塗布むらは確認されなかつた。

#### 【0039】光導電層の評価

形成された光導電層は銅表面への密着が良く、かつ傷などによる銅表面に凹凸に対してきれいに追従していた。この銅張積層板の電子写真特性を静電場測定器SP-428(川口電機(株)製)にて評価したところ、 $V_0$ (初期電位) + 300V、 $DD_{10}$ (10秒後の暗減衰電位保持率) 95%であった。また、10週間放置した後の電着液を用いて作製した光導電層の電子写真特性は $V_0 + 297\text{ V}$ 、 $DD_{10} 95\%$ であり、劣化は確認されなかつた。

#### 【0040】トナー画像の形成

光導電層を形成させた導電性基板を暗所にて+300Vに帶電後、波長780nmのレーザープロッターにより線幅 $40\text{ }\mu\text{m}$ の静電潜像を両面の光導電層上に作製した。この潜像を、三菱O.P.C.プリンティングシステム用トナー「ODP-TW」(三菱製紙(株)製)を用い、導電性基板の銅部分を接地し、現像電極にバイアス電圧+100Vを印加して反転現像を行つた。トナー画像を $70^\circ\text{C}$ の熱風で1分間乾燥することで定着した。

#### 【0041】非画像部光導電層の溶出除去

三菱O.P.C.プリンティングシステム用溶出液「ODP-DF11」(三菱製紙(株)製)を用いてトナーの付着していない部分の光導電層を溶出除去することによりトナ\*40

(7)  
12

\*一像およびその下の未溶解光導電層を画像部とする回路パターンを形成した。

#### 【0042】エッチング

非画像部光導電層の溶出除去により導電性基板上に形成されたトナーおよび未溶解光導電層よりなる配線画像をエッチングレジストとして、基板に $40^\circ\text{C}$ に加熱されたボーメ $42^\circ$ の塩化第二鉄エッチング液をスプレー圧力 $2.5\text{ kg/cm}^2$ で1分間スプレーすることによりエッチングレジスト未被覆金属導電層を除去した。その後、3.0%水酸化ナトリウム溶液でトナーおよび光導電層よりなるエッチングレジストを除去したところ、エッチングレジスト部に線幅約 $40\text{ }\mu\text{m}$ の銅回路が形成された。

#### 【0043】比較例1

##### 電着液の作製

実施例1で作製した電着液Aにおいて、界面活性剤を添加しない以外は同様にして電着液Bを作製した。ただし、分散時間は25分であった。電着液Bは作製直後は均一であったが、1週間後に光導電性化合物の沈降が確認された。

#### 【0044】光導電層の評価およびプリント配線板の作製

上記電着液Bを用いて実施例1と同様に導電性基板上に光導電層を作製し、光導電層の評価を行なつたところ、光導電層は均一で $V_0 + 300\text{ V}$ 、 $DD_{10} 94\%$ であった。この光導電層を用いてプリント配線板を作製したところ、明瞭な回路パターンが得られた。しかし、1週間貯蔵した後の電着液Bを用いて同様に電着、光導電層の評価およびプリント配線板の作製を行つたところ、導電性基板上に得られた光導電層は一部不均一で、その電子写真特性は $V_0 + 290\text{ V}$ 、 $DD_{10} 93\%$ と電荷保持性が低下した。また、作製したプリント基板は一部断線が確認された。

#### 【0045】実施例2

実施例1で作製した電着液Aにおいて、界面活性剤およびその添加量並びに分散時間を表1の内容とする以外は実施例1と同様の条件で電着液C~Hを作製した。

#### 【0046】

##### 【表1】

電着液	界面活性剤 添加量	分散時間 (分)	貯蔵安定性 (週)
C	I 0.00001	15	10
D	II 0.0001	10	10
E	II 0.007	10	11
F	I 0.003	10	12
G	III 0.05	10	11
H	I 0.1	10	8

註1] 界面活性剤Iとはアセチレンアルコール類界面活性剤(日信化学(株)製、商品名サーフィノール10

50) 1)、界面活性剤IIとはデカグリセリン脂肪酸エステル(日本サーファクタント工業(株)製、商品名NIKK

13

OL Decaglyn 1-L)、界面活性剤IIIとはN-アシルアミノ酸塩(日本サーファクタント工業(株)製、商品名NIKKOL サルコシネートLK-30)を表す。註2] 界面活性剤添加量は光導電性化合物1重量部に対する重量部で表す。

【0047】界面活性剤含有量が光導電性化合物1重量部に対して0.01~5重量%(電着液D~G)では電着液の分散性が良好で、約3ヶ月の長期貯蔵安定性を示した。また、これらの電着液を用いて、電着液作製時および3カ月貯蔵後に導電性基板上に光導電層を作製したところ、均一な層が得られ、またその電子写真特性は電着液Aを用いた場合とほとんど同様であった。また電着層成分の経時変化は見られなかった。光導電層を設けた導電性基板を用いてプリント配線板を作製したところ鮮明な回路パターンが得られた。

【0048】界面活性剤含有量が光導電性化合物1重量部に対して0.001重量部である電着液Cでは、光導電性化合物の結合樹脂に対する分散時間が長くなつたが、電子写真特性および貯蔵安定性は電着液Aと差がない。

14

く良好で、電着液Cを用いて作製したプリント配線板では良好な細線画像を得ることができた。

【0049】界面活性剤含有量が光導電性化合物1重量部に対して10重量部である電着液Hでは分散性には問題はなく、導電性基板上に作製した光導電層の電子写真特性は電着液Aを用いた場合と同等であり、これを用いたプリント配線板は良好な配線パターンが得られた。しかし、この電着液Hでは貯蔵安定性が若干低下し、8週間後には光導電性化合物の沈降が確認され、この液を用いて形成した光導電層はむらが生じ、その電子写真特性は $V_{DD} + 290V$ 、 $DD_{10.91\%}$ であった。この光導電層を用いて作製したプリント配線板の回路パターンには断線が確認された。

【0050】

【発明の効果】以上説明したことく、本発明のプリント配線板作製法により、容易かつ迅速に電着液を作製することができ、また長時間の貯蔵に安定な電着液を使用することで良好な回路パターンを有するプリント配線板を得ることができる。